



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b>  <b>A61K 7/13</b>	<b>A2</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 98/08486</b>  <b>(43) Date de publication internationale:</b> 5 mars 1998 (05.03.98)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR97/01521  <b>(22) Date de dépôt international:</b> 22 août 1997 (22.08.97)  <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 96/10448                      26 août 1996 (26.08.96)                      FR  <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).  <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). MALLE, Gérard [FR/FR]; 18, Grande Rue, F-77580 Villiers-sur- Morin (FR).  <b>(74) Mandataire:</b> MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès          réception de ce rapport.</i>
<b>(54) Title:</b> COMPOSITIONS FOR DYEING KERATIN FIBRES CONTAINING PYRAZOLO-[3,4-D]-THIAZOLES; THEIR USE FOR DYEING AS COUPLERS, DYEING METHOD		
<b>(54) Titre:</b> COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRAZOLO-[3,4-D]-THIAZOLES; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE COMME COUPLEURS, PROCEDE DE TEINTURE		
<b>(57) Abstract</b>  The invention concerns a composition for dyeing keratin fibres, in particular human hair, containing in a medium suitable for dyeing: as coupler at least one compound of formula: (I) in which R <sub>1</sub> represents in particular hydrogen, halogen; alcoxy, aryloxy; acyloxy; arylthio; alkylthio; one NR <sup>III</sup> R <sup>IV</sup> radical with R <sup>III</sup> and R <sup>IV</sup> representing, identical or different, one C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> alkyl....R <sub>2</sub> represents hydrogen; alkyl; aryl; one heterocyclic compound with 5 or 6 chain links having at least one nitrogen, oxygen or sulphur atom; when R <sub>2</sub> represents one alkyl radical, one aryl radical or one heterocyclic compound with 5 or 6 chain links, it can be linked with the nucleus carbon atom by means of one oxygen, nitrogen or sulphur atom (in this case, R <sub>2</sub> becomes XR <sub>2</sub> with X = O; NH, S); R <sub>2</sub> can also represent a halogen atom; acyl; sulphonyl; sulphinyl; phosphonyl, carbamoyl; sulphamoyl; cyano; siloxy; amine; acylamine; acyloxy; carbamoyloxy; sulphonamide; imide; ureide: sulphamoylamine; alcoxy carbonylamine; aryloxy carbonylamine; alcoxycarbonyl; aryloxy carbonyl; carboxyl. and at least one oxidation base. The invention also concerns the dyeing method using such a composition.		
<b>(57) Abrégé</b>  La présente invention concerne une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de couplleur au moins un composé de formule (I) où R <sub>1</sub> désigne notamment hydrogène, halogène; alcoxy, aryloxy; acyloxy; arylthio; alkylthio; un radical NR <sup>III</sup> R <sup>IV</sup> avec R <sup>III</sup> et R <sup>IV</sup> représentant, identiques ou différents, un alkyle en C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> ; R <sub>2</sub> désigne hydrogène; alkyle; aryle; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre; lorsque R <sub>2</sub> désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R <sub>2</sub> devient XR <sub>2</sub> avec X = O, NH, S); R <sub>2</sub> peut également désigner un atome d'halogène; acyle; sulfonyle; sulfinyile; phosphonyle, carbamoyle; sulfamoyle; cyano; siloxy; amino; acylamino; acyloxy; carbamoyloxy; sulfonamide; imide; uréido; sulfamoylamino; alcoxy carbonylamino; aryloxy carbonylamino; alcoxycarbonyl; aryloxy carbonyl; carboxyle; et au moins une base d'oxydation. Elle concerne également le procédé de teinture mettant en oeuvre une telle composition.		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
	Brazil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
A	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT  
DES PYRAZOLO-[3,4-D]- THIAZOLES ; LEUR UTILISATION POUR LA  
TEINTURE COMME COUPLEURS, PROCEDE DE TEINTURE**

- 5 L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, contenant à titre de coupleur au moins un composé pyrazolo-[3,4-d]-thiazole et au moins une base d'oxydation.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de colorant d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des composés hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de colorants d'oxydation, ou
- 15 bases d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.

On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces

20 bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques tels que des composés indoliques.

- 25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.

La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans

30 inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents

extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).

5 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est-à-dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet, différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.

10 Or, la demanderesse vient maintenant de découvrir qu'il est possible d'obtenir de nouvelles teintures puissantes, peu sélectives et particulièrement résistantes, capables d'engendrer des colorations intenses dans des nuances variées, en utilisant, à titre de coupleurs, des composés pyrazolo-thiazoles en présence d'une base d'oxydation.

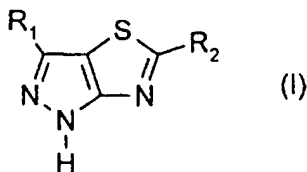
15

Cette découverte est à la base de la présente invention.

L'invention a pour objet une composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les  
20 cheveux, caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé pyrazolo-[3,4-d]-thiazole de formule (I) suivante et/ou au moins l'un de leurs sels d'addition avec un acide :

25



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel que le brome, le chlore ou le fluor ; un radical alcoxy (tel que par exemple : méthoxy, éthoxy, propyloxy, benzyloxy, méthoxyéthoxy, phénoxyéthoxy, 2-cyanoéthoxy, phénéthoxy, p-chlorobenzyloxy, méthoxyéthyl-
- 5 carbamoylméthoxy) ; un radical aryloxy (tel que par exemple : phénoxy, 4-méthoxyphénoxy, 4-nitrophénoxy, 4-cyanophénoxy, 4-méthanesulfonamidophénoxy, 4-méthanesulfonylphénoxy, 3-méthylphénoxy, 1-naphtyloxy) ; un radical acyloxy (tel que par exemple : acétoxy, propanoyloxy, benzoyloxy, 2,4-dichlorobenzoyloxy, éthoxyoxaloyloxy, pyruviloyloxy, cinnamoyloxy,
- 10 myristoyloxy) ; un radical arylthio (tel que par exemple : phénylthio, 4-carboxy-phénylthio, 2-éthoxy 5-tert-butylphénylthio, 2-carboxyphénylthio, 4-méthane-sulfonyl-phénylthio) ; un radical alkylthio (tel que par exemple : méthylthio, éthylthio, propylthio, butylthio, 2-cyanoéthylthio, benzylthio, phénéthylthio, 2-(diéthylamino) éthylthio, éthoxyéthylthio, phénoxyéthylthio) ;
- 15 un radical hétéroarylthio (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolythio, 2-benzothiazolythio) ; un radical hétéroaryloxy (tel que par exemple : 5-phényl 2,3,4,5-tétrazolyloxy, 2-benzo-thiazolyloxy) ; un radical thiocyno ; un radical alkyloxythiocarbonylthio (tel que dodécyloxythio carbonylthio) ; un radical sulfonamido (tel que benzènesulfonamido,
- 20 N-éthyltoluène sulfonamido), un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïnyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïnyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-
- 25 oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un radical alkylamido ; un radical arylamido ; un radical NR<sup>III</sup>R<sup>IV</sup> avec R<sup>III</sup> et R<sup>IV</sup> représentant, identiques ou différents, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical carboxyle, un radical alcoxycarboxyle, un radical alkyloxycarbonylamino, un radical aryloxycarbonylamino, un radical sulfonyloxy tel que méthanesulfonyloxy, un
- 30 radical alcoxycarbonyloxy tel que methoxycarbonyloxy, éthoxycarbonyloxy ou un radical aryloxycarbonyloxy tel que phényloxycarbonyloxy ;

- 5 -  $R_2$  représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$  linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle (tel que phényle ou naphthyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre (tel que pyridyle, quinolye, pyrrolyle, morpholye, furanyle, tétrahydrofuranyle, pyrazolyle, triazolyle, tétrazolyle, thiazolyle, oxazolyle, imidazolyle, ou thiadiazolyle), éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;
- 10
- 15 lorsque  $R_2$  désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (tels que définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas,  $R_2$  devient  $XR_2$  avec  $X = O, NH, S$ ) ;
- 20  $R_2$  peut également désigner un atome d'halogène (tel que brome, chlore ou fluor) ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy ; un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ; un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxycarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxycarbonyle ; un radical carboxyle.
- 25
- et au moins une base d'oxydation.

Les sels d'addition avec un acide des composés de l'invention peuvent être choisis notamment parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les tartrates, les tosylates, les benzènesulfonates, les sulfates, les lactates et les acétates.

- 5 Parmi les radicaux  $R_1$  de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical alcoxy en  $C_1-C_4$  ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome d'halogène, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un carboxyle ou un groupe trifluorométhyle ; un radical acyloxy ; benzyloxy ; alkylthio en  $C_1-C_4$  ; phénylthio ; phénylthio substitué par un atome
- 10 d'halogène, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un carboxyle ou un groupe trifluorométhyle ; un alkylamido en  $C_1-C_4$  ; phénylamido ; un radical  $NR^{III}R^{IV}$  avec  $R^{III}$  et  $R^{IV}$  représentant, identiques ou différents, un alkyle en  $C_1-C_4$  ou un hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un carboxyle ; un radical alcoycarboxyle en  $C_1-C_4$ , un atome d'halogène tel que le chlore ou le brome.

15

Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux  $R_1$  choisis dans le groupe constitué par hydrogène, chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido et diméthylamino.

- 20 Parmi les radicaux  $R_2$  de la formule (I) définie ci-dessus, on préfère les radicaux choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un alkyle en  $C_1-C_4$ , linéaire ou ramifié ; un phényle ; un phényle substitué par un atome d'halogène, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un alcoxy en  $C_1-C_4$ , un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou alkylamino en  $C_1-C_4$  ; un radical benzyle ;
- 25 un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un alkyle en  $C_1-C_4$ , un alcoxy en  $C_1-C_4$ , un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamino en  $C_1-C_4$  ; un hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane ou la pyridine ; un radical trifluorométhyle ; un radical  $(CH_2)_p-X-(CH_2)_q-OR'$  où  $p$  et  $q$  sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3,  $R'$  représente H ou
- 30 méthyle et  $X$  désigne un atome d'oxygène ou un groupe  $NR''$  avec  $R''$  désignant hydrogène ou méthyle ; un hydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ; un aminoalkyle en  $C_1-C_4$  ;

un alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un dialkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un arylamino ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy, phénoxy ; un halogène choisi parmi chlore, brome, fluor ; un groupe carboxyle ; un alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un phényloxycarbonyle ; méthylthio ; éthylthio ; phénylthio ; méthanesulfonyle ;  
5 cyano.

Et encore plus particulièrement , on préfère les radicaux R<sub>2</sub> choisis dans le groupe constitué par hydrogène ; un alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, isopropyle, ter-butyle ; un halogène choisi parmi fluor et chlore ; phényle ;  
10 toluyle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; 3-méthoxyphényle ; 2-méthoxyphényle ; benzyle ; un hétérocycle choisi parmi pyridyle, furyle ou thiényl ; trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; aminométhyle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylamino ou éthylamino ou diméthylamino ; carboxyle ; méthoxycarbonyle ou éthoxycarbonyle ; cyano.

15 Et encore plus particulièrement, on préfère les radicaux R<sub>2</sub> choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical méthyle ; éthyle ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; benzyle ; trifluorométhyle ; chloro ; un radical méthoxy ou éthoxy ; un radical carboxyle ;  
20 méthylamino ou diméthylamino ; cyano.

Parmi les composés de formule (I) de l'invention préférentiels, on peut citer ceux choisis dans le groupe constitué par les composés de formule (I) dans lesquels R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou de chlore et dans lesquels R<sub>2</sub>  
25 représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, phényle, éthoxy, trifluorométhyle ou méthylthio.

Parmi les composés de formule (I) de l'invention particulièrement préférés sont choisis dans le groupe constitué par :  
30 - le 6-méthyl pyrazolo [3,4-d] thiazole,  
- le 6-phényl pyrazolo [3,4-d] thiazole,

- le 6-amino pyrazolo [3,4-d] thiazole,
- le 6-amino-3-chloro pyrazolo [3,4-d] thiazole.

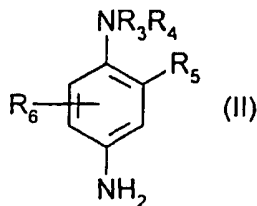
Les composés de formule (I) de la présente invention, leurs intermédiaires de  
5 synthèse et leurs procédés de préparation sont décrits dans :

- la demande de brevet japonais JP 07 244 361,
- J. Heterocycl. Chem. 16, 13, (1979),
- J. Heterocycl. Chem. 16(1), 61 (1979),
- la demande de brevet japonais JP 80-61474,
- 10 - Chem. Pharm. Bull., 12(1), 1964, 23.

Le ou les composés de formule (I) conformes à l'invention représentent de  
préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition  
tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ  
15 de ce poids.

La nature de la ou des bases d'oxydation pouvant être utilisées dans la  
composition tinctoriale selon l'invention n'est pas critique. Cette ou ces bases  
d'oxydation sont de préférence choisies parmi les paraphénylènediamines, les  
20 bis-phénylalkylènediamines, les paraaminophénols, les ortho-aminophénols,  
les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans  
la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les  
25 composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un  
acide :



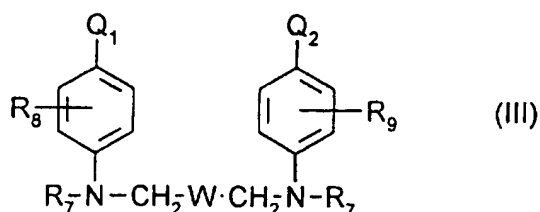
dans laquelle :

- $R_3$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou alcoxy( $C_1-C_4$ )alkyle( $C_1-C_4$ ),
- 5 -  $R_4$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$ ,
- $R_5$  représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , sulfo, carboxy, monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$  ou hydroxyalcoxy en  $C_1-C_4$ ,
- 10 -  $R_6$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .

Dans la formule (II) ci-dessus, et lorsque  $R_5$  est différent d'un atome d'hydrogène, alors  $R_3$  et  $R_4$  représentent de préférence un atome d'hydrogène et  $R_5$  est de préférence identique à  $R_6$ , et lorsque  $R_5$  représente un atome  
15 d'halogène, alors  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_6$  représentent de préférence un atome d'hydrogène.

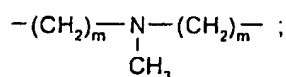
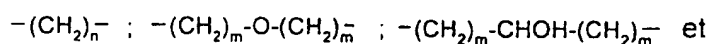
Parmi les paraphénylènediamines de formule (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la  
20 2-isopropyl paraphénylène-diamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2- $\beta$ -hydroxyéthoxy para-phénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylène-diamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) para-phénylènediamine, le 4-amino 1-( $\beta$ -méthoxyéthyl)amino benzène, la 2-chloro para-phénylènediamine,  
25 et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un  
30 acide :



dans laquelle :

- $Q_1$  et  $Q_2$ , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou  $NHR_{10}$  dans lequel  $R_{10}$  représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ .
- $R_7$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1-C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1-C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2-C_4$  ou aminoalkyle en  $C_1-C_4$  dont le reste amino peut être substitué,
- $R_8$  et  $R_9$ , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un radical alkyle en  $C_1-C_4$ ,
- $W$  représente un radical pris dans le groupe constitué par les radicaux suivants :



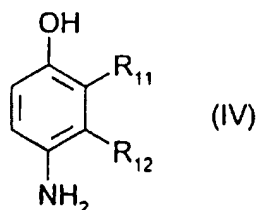
- dans lesquels  $n$  est un nombre entier compris entre 0 et 8 inclusivement et  $m$  est un nombre entier compris entre 0 et 4 inclusivement.

Parmi les bis-phénylalkylènediamines de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino 2-propanol, la  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl)  $N,N'$ -bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la  $N,N'$ -bis-(éthyl)  $N,N'$ -bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bis-phénylalkylènediamines de formule (III), le N,N'-bis-( $\beta$ -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol ou l'un de ses sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

5

Parmi les paraaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (IV) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



10 dans laquelle :

-  $R_{11}$  représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle( $C_1$ - $C_4$ ) ou aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$ ,

-  $R_{12}$  représente un atome d'hydrogène ou de fluor, un radical alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , monohydroxyalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , polyhydroxyalkyle en  $C_2$ - $C_4$ , aminoalkyle en  $C_1$ - $C_4$ , cyanoalkyle en  $C_1$ - $C_4$  ou alcoxy( $C_1$ - $C_4$ )alkyle( $C_1$ - $C_4$ ),

étant entendu qu'au moins un des radicaux  $R_{11}$  ou  $R_{12}$  représente un atome d'hydrogène.

20 Parmi les paraaminophénols de formule (IV) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le paraaminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino

25 2-( $\beta$ -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les ortho-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer le 2-amino phénol, le 2-amino 1-hydroxy 5-méthyl benzène, le 2-amino 1-hydroxy 6-méthyl benzène, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans la composition tinctoriale selon l'invention, on peut notamment citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diaminopyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15 Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triamino-pyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969 et WO 94/08970 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole et le 1-(4'-chlorobenzyl)-4,5-diaminopyrazole,

25 et leurs sels d'addition avec un acide.

Selon l'invention, la ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

30

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs de façon à faire varier ou enrichir en reflets les nuances obtenues avec les bases d'oxydation.

5

Les coupleurs additionnels utilisables dans la composition selon l'invention peuvent être choisis parmi les coupleurs utilisés de façon classique en teinture d'oxydation et parmi lesquels on peut notamment citer les métaphénylènediamines, les méta-aminophénols, les métadiphénols et les coupleurs hétérocycliques tels que par exemple les dérivés indoliques, les dérivés indoliniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl 5-amino phénol, le 5-N-( $\beta$ -hydroxyéthyl)amino 2-méthyl phénol, le 3-amino phénol, le 1,3-dihydroxybenzène, le 1,3-dihydroxy 2-méthyl benzène, le 4-chloro 1,3-dihydroxy benzène, le 2,4-diamino 1-( $\beta$ -hydroxyéthoxy) benzène, le 2-amino 4-( $\beta$ -hydroxyéthylamino) 1-méthoxy benzène, le 1,3-diamino benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy) propane, le sésamol, l' $\alpha$ -naphtol, le 6-hydroxy indole, le 4-hydroxy indole, le 4-hydroxy N-méthyl indole, la 6-hydroxy indoline, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

20

Lorsqu'ils sont présents ces coupleurs additionnels représentent de préférence de 0,0005 à 5 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 3 % en poids environ de ce poids.

25

Les sels d'addition avec un acide de la ou des bases d'oxydation et/ou des coupleurs additionnels utilisables dans la composition tinctoriale de l'invention sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

30

Le milieu approprié pour la teinture (ou support) est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcools inférieurs en

5 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tels que l'éthanol et l'isopropanol ; le glycérol ; les glycols et éthers de glycols comme le 2-butoxyéthanol, le propylèneglycol, le monométhyléther de propylèneglycol, le monoéthyléther et le monométhyléther du diéthylèneglycol, ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique ou le phénoxyéthanol, les produits analogues et leurs mélanges.

10

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

15

Le pH de la composition tinctoriale conforme à l'invention est généralement compris entre 3 et 12. Il peut être ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques.

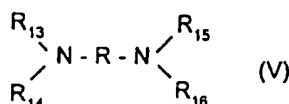
20

Parmi les agents acidifiants, on peut citer, à titre d'exemple, les acides minéraux ou organiques comme l'acide chlorhydrique, l'acide orthophosphorique, les acides carboxyliques comme l'acide tartrique, l'acide citrique, l'acide lactique, les acides sulfoniques.

25

Parmi les agents alcalinisants on peut citer, à titre d'exemple, l'ammoniaque, les carbonates alcalins, les alcanolamines telles que les mono-, di- et triéthanolamines ainsi que leurs dérivés, les hydroxydes de sodium ou de potassium et les composés de formule (V) suivante :

30



dans laquelle R est un reste propylène éventuellement substitué par un groupement hydroxyle ou un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; R<sub>13</sub>, R<sub>14</sub>, R<sub>15</sub> et R<sub>16</sub>,  
5 identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

La composition tinctoriale selon l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des  
10 cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des  
15 parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones, des agents filmogènes, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés  
20 complémentaires mentionnés ci-avant, de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

25 La composition tinctoriale selon l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

L'invention a également pour objet l'utilisation des composés de formule (I) ci-dessus, à titre de coupleur, en association avec au moins une base d'oxydation pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux.

5

Un autre objet de l'invention est un procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale telle que définie précédemment.

10

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie précédemment, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon séparée.

15

Selon une forme de mise en oeuvre particulièrement préférée du procédé de teinture selon l'invention, on mélange, au moment de l'emploi, la composition tinctoriale décrite ci-dessus avec une composition oxydante contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un agent oxydant présent en une quantité suffisante pour développer une coloration. Le mélange obtenu est ensuite appliqué sur les fibres kératiniques et on laisse poser pendant 3 à 50 minutes environ, de préférence 5 à 30 minutes environ, après quoi on rince, on lave au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

25

L'agent oxydant présent dans la composition oxydante telle que définie ci-dessus peut être choisi parmi les agents oxydants classiquement utilisés pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques, et parmi lesquels on peut citer le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates. Le peroxyde d'hydrogène est particulièrement préféré.

30

Le pH de la composition oxydante renfermant l'agent oxydant tel que défini ci-dessus est tel qu'après mélange avec la composition tinctoriale, le pH de la composition résultante appliquée sur les fibres kératiniques varie de préférence  
5 entre 3 et 12 environ et encore plus préférentiellement entre 5 et 11. Il est ajusté à la valeur désirée au moyen d'agents acidifiants ou alcalinisants habituellement utilisés en teinture des fibres kératiniques et tels que définis précédemment.

- 10 La composition oxydante telle que définie ci-dessus peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux et tels que définis précédemment.

La composition qui est finalement appliquée sur les fibres kératiniques peut se  
15 présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit"  
20 de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition tinctoriale telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition oxydante telle que définie ci-dessus.

25 Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

**EXEMPLES****EXEMPLES 1 ET 2 DE PROCÉDE TEINTURE EN MILIEU ALCALIN**

- 5 On a préparé la composition tinctoriale, conformes à l'invention, suivante (teneurs en grammes) :

	- 6-aminopyrazolo-[3,4-d] thiazole (couleur) (*)	0,420 g
	- 4-(2-méthoxyéthylamino)aniline (base d'oxydation)	0,498 g
10	- Ethanol	20,0 g
	- Ammoniaque à 20% de NH <sub>3</sub>	10,0 g
	- Métabisulfite de sodium	0,228 g
	- Agent séquestrant	q.s
	- Eau déminéralisée qsp	100 g

15

(\*) Le 6-aminopyrazolo-[3,4-d] thiazole est obtenu selon le procédé de préparation décrit dans les demandes de brevet japonais JP 07 244 361 et JP 80-61474 et l'article J. Heterocycl. Chem. 16(1), 61 (1979).

20 **EXEMPLE 1**

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à  $6.10^{-3}$  mole %.

25

Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives

30 dans la gamme des rouges.

**EXEMPLE 2**

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à 20 volumes.

5

Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives

10

dans la gamme des rouges.

**EXEMPLES 3 ET 4 DE PROCEDE TEINTURE EN MILIEU NEUTRE**

On a préparé la composition tinctoriale, conforme à l'invention, suivante (teneurs en grammes) :

15

- 6-aminopyrazolo-[3,4-d] thiazole (couleur)	0,420 g
- 4-(2-méthoxyéthylamino)aniline (base d'oxydation)	0,498 g
- Ethanol	20,0 g
20 - Tampon $K_2HPO_4/KH_2PO_4$ (1,5 M/1M)	10 g
- Métabisulfite de sodium	0,228 g
- Agent séquestrant	q.s
- Eau déminéralisée qsp	100 g

**EXEMPLE 3**

Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse de persulfate d'ammonium à  
5  $6 \cdot 10^{-3}$  mole %.

Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et  
10 séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives dans la gamme des rouges.

**EXEMPLE 4**

15 Au moment de l'emploi, la composition tinctoriale a été mélangée avec une quantité égale en poids d'une solution aqueuse d'eau oxygénée à 20 volumes.

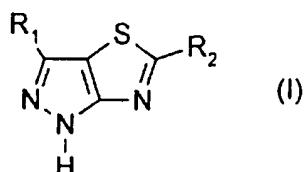
Le mélange obtenu a été appliqué pendant 30 minutes, sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs, permanentés ou non, à raison de 10 g pour 1 g de cheveux. Après rinçage, lavage avec un shampoing standard et  
20 séchage des mèches, on obtient des colorations puissantes, peu sélectives dans la gamme des rouges.

## REVENDICATIONS

1. Composition pour la teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux,  
 5 caractérisée par le fait qu'elle comprend, dans un milieu approprié pour la teinture :

- à titre de coupleur, au moins un composé pyrazolo-[3,4-d]-thiazole de formule (I) suivante et/ou au moins l'un de leurs sels d'addition avec un acide :

10



dans laquelle :

- R<sub>1</sub> représente : un atome d'hydrogène ; un atome d'halogène ; un radical  
 15 alcoxy ; un radical aryloxy ; un radical acyloxy ; un radical arylthio ; un radical alkylthio ; un radical hétéroarylthio ; un radical hétéroaryloxy ; un radical thiocyno ; un radical alkyloxythiocarbonylthio ; un radical sulfonamido ; un radical pentafluorobutanamido ; un radical 2,3,4,5,6-pentafluorobenzamido ; un radical pyrazolyle ; un radical imidazolyle ; un radical triazolyle ; un radical  
 20 tétrazolyle ; un radical benzimidazolyle ; un radical 1-benzyl 5-éthoxy 3-hydantoïneyle ; un radical 1-benzyl 3-hydantoïneyle ; 5,5-diméthyl 2,4-dioxo 3-oxazolidinyle ; un radical 2-oxy 1,2-dihydro 1-pyridinyle ; un radical alkylamido ; un radical arylamido ; un radical NR<sup>III</sup>R<sup>IV</sup> avec R<sup>III</sup> et R<sup>IV</sup> représentant, identiques ou différents, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un hydroxyalkyle en  
 25 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un radical carboxyle, un radical alcoycarboxyle, un radical alkyloxy-carbonylamino, un radical aryloxy-carbonylamino, un radical sulfonyloxy, un radical alcoycarbonyloxy ou un radical aryloxy-carbonyloxy ;

- 5 -  $R_2$  représente un atome d'hydrogène ; un radical alkyle en  $C_1$ - $C_{20}$  linéaire ou ramifié, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R choisis dans le groupe constitué par halogène, nitro, cyano, hydroxy, alcoxy, aryloxy, amino, alkylamino, acylamino, carbamoyle, sulfonamido, sulfamoyle, imido, alkylthio, arylthio, aryle, alcoxycarbonyle, acyle ; un radical aryle, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que précédemment définis ; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, éventuellement substitué par 1 ou 2 radicaux R tels que définis précédemment ;
- 10 lorsque  $R_2$  désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons (tels que définis ci-dessus), il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas,  $R_2$  devient  $XR_2$  avec  $X = O, NH, S$ ) ;
- 15  $R_2$  peut également désigner un atome d'halogène ; un radical acyle ; un radical sulfonyle ; un radical sulfinyle ; un radical phosphonyle, un radical carbamoyle ; un radical sulfamoyle ; un radical cyano ; un radical siloxy ; un radical amino ; un radical acylamino ; un radical acyloxy ; un radical carbamoyloxy ; un radical sulfonamide ; un radical imide ; un radical uréido ;
- 20 un radical sulfamoylamino ; un radical alcoxycarbonylamino ; un radical aryloxcarbonylamino ; un radical alcoxycarbonyle ; un radical aryloxcarbonyle ; un radical carboxyle.
- 25 - et au moins une base d'oxydation.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_1$  de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un alcoxy en  $C_1$ - $C_4$  ; phénoxy ; phénoxy substitué par un atome
- 30 d'halogène, un alkyle en  $C_1$ - $C_4$ , un carboxyle, un groupe trifluorométhyle, un radical acyloxy, benzyloxy ou alkylthio en  $C_1$ - $C_4$  ; un radical phénylthio ; un

radical phénylthio substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un carboxyle, un groupe trifluorométhyle ; un radical alkylamido en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical phénylamido ; un radical NR<sup>III</sup>R<sup>IV</sup> avec R<sup>III</sup> et R<sup>IV</sup> représentant, identiques ou différents, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical  
5 carboxyle ; un radical alcoxycarboxyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou un atome d'halogène.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée par le fait que les radicaux R<sub>1</sub> de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par hydrogène ; chlore ; éthoxy ; phénoxy ; benzyloxy ; acyloxy ; acétamido ;  
10 diméthylamino.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que les radicaux R<sub>2</sub> de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, linéaire ou ramifié ; un  
15 phényle ; un phényle substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ou alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un radical benzyle ; un radical benzyle substitué par un atome d'halogène, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, un groupe nitro, un groupe amino, un groupe trifluorométhyle ; un alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un  
20 hétérocycle choisi parmi le thiophène, le furane ou la pyridine ; un radical trifluorométhyle ; un radical (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-X-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-OR' où p et q sont entiers, identiques ou différents, compris entre 1 et 3, R' représente H ou méthyle et X désigne un atome d'oxygène ou un groupe NR'' avec R'' désignant hydrogène ou méthyle ; un hydroxyalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un aminoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un  
25 alkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un dialkylamino en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un arylamino ; un radical alcoxy choisi parmi méthoxy, éthoxy, phénoxy ; un halogène choisi parmi chlore, brome, fluor ; un groupe carboxyle ; un alcoxycarbonyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ; un phényloxycarbonyle ; méthylthio ; éthylthio ; phénylthio ; méthanesulfonyle ; cyano.

5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_2$  de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un alkyle choisi parmi méthyle, éthyle, isopropyle, ter-butyle ; un halogène choisi parmi fluor et chlore ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ;
- 5 4-méthoxyphényle ; 3-méthoxyphényle ; 2-méthoxyphényle ; benzyle ; un hétérocycle choisi parmi pyridyle, furyle ou thiényle ; trifluorométhyle ; hydroxyméthyle ; aminométhyle ; méthoxy ou éthoxy ; méthylamino ou éthylamino ou diméthylamino ; carboxyle ; méthoxycarbonyle ou éthoxycarbonyle ; cyano.
- 10
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les radicaux  $R_2$  de la formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par un atome d'hydrogène ; un radical méthyle ; éthyle ; phényle ; toluyle ; 4-chlorophényle ; 4-méthoxyphényle ; benzyle ; trifluorométhyle ; chloro ; un radical méthoxy ou
- 15 éthoxy ; un radical carboxyle ; méthylamino ou diméthylamino ; cyano.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée par le fait que les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par les composés de formule (I) dans lesquels  $R_1$  représente un
- 20 atome d'hydrogène ou de chlore et dans lesquels  $R_2$  représente un atome d'hydrogène, un radical méthyle, éthyle, isopropyle, phényle, éthoxy, trifluorométhyle ou méthylthio.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- 25 caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des composés de formule (I) sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les benzènesulfonates, les lactates, les tosylates et les acétates.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,
- 30 caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) sont choisis dans le groupe constitué par :

- le 6-méthyl pyrazolo [3,4-d] thiazole,
- le 6-phényl pyrazolo [3,4-d] thiazole,
- le 6-amino pyrazolo [3,4-d] thiazole,
- le 6-amino-3-chloro pyrazolo [3,4-d] thiazole.

5

10. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,0005 à 12 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

- 10 11. Composition selon la revendication 10, caractérisée par le fait que le ou les composés de formule (I) représentent de 0,005 à 6 % en poids du poids total de la composition tinctoriale.

- 15 12. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation sont choisies parmi les paraphénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les para-aminophénols, les ortho-aminophénols, les bases hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 20 13. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,0005 à 12% en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

- 25 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée par le fait que la ou les bases d'oxydation représentent de 0,005 à 6 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale.

- 30 15. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle renferme en outre un ou plusieurs coupleurs additionnels différents des composés de formule (I) et/ou un ou plusieurs colorants directs.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour la teinture (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant  
5 organique choisi parmi les alcools inférieurs en  $C_1$ - $C_4$ , le glycérol, les glycols et éthers de glycols, les alcools aromatiques, les produits analogues et leurs mélanges.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
10 caractérisée par le fait qu'elle présente un pH compris entre 3 et 12.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de liquides, de crèmes, de gels, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des  
15 fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains.
19. Utilisation des composés de formule (I) ou de leurs sels d'addition avec un acide tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, à titre de coupleurs dans des compositions pour la teinture d'oxydation des fibres  
20 kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, en association avec au moins un base d'oxydation.
20. Procédé de teinture d'oxydation des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait  
25 qu'on applique sur ces fibres au moins une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendication 1 à 18, la couleur étant révélée à pH acide, neutre ou alcalin à l'aide d'un agent oxydant qui est ajouté juste au moment de l'emploi à la composition tinctoriale ou qui est présent dans une composition oxydante appliquée simultanément ou séquentiellement de façon  
30 séparée.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que l'agent oxydant est choisi parmi le peroxyde d'hydrogène, le peroxyde d'urée, les bromates de métaux alcalins, les persels tels que les perborates et persulfates.
- 5 22. Dispositif à plusieurs compartiments, ou "kit" de teinture à plusieurs compartiments, dont un premier compartiment renferme une composition tinctoriale telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 18 et un second compartiment renferme une composition oxydante.



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>A61K 7/13</b>		<b>A3</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/08486</b>
			(43) Date de publication internationale: 5 mars 1998 (05.03.98)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01521 (22) Date de dépôt international: 22 août 1997 (22.08.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/10448 26 août 1996 (26.08.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): VIDAL, Laurent [FR/FR]; 7, rue de Rungis, F-75013 Paris (FR). MALLE, Gérard [FR/FR]; 18, Grande Rue, F-77580 Villiers-sur-Morin (FR). (74) Mandataire: MISZPUTEN, Laurent; L'Oréal / D.P.I., 90, rue du Général Roguet, F-92583 Clichy Cedex (FR).		(81) Etats désignés: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont requies.</i>  (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 16 juillet 1998 (16.07.98)	
(54) Title: COMPOSITIONS FOR DYEING KERATIN FIBRES CONTAINING PYRAZOLO-[3,4-D]-THIAZOLES; THEIR USE FOR DYEING AS COUPLERS, DYEING METHOD (54) Titre: COMPOSITIONS DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES CONTENANT DES PYRAZOLO-[3,4-D]-THIAZOLES; LEUR UTILISATION POUR LA TEINTURE COMME COUPLEURS, PROCEDE DE TEINTURE (57) Abstract <p>The invention concerns a composition for dyeing keratin fibres, in particular human hair, containing in a medium suitable for dyeing: as coupler at least one compound of formula: (I) in which R<sub>1</sub> represents in particular hydrogen, halogen; alkoxy, aryloxy; acyloxy; arylthio; alkylthio; one NR<sup>III</sup>R<sup>IV</sup> radical with R<sup>III</sup> and R<sup>IV</sup> representing, identical or different, one C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl....R<sub>2</sub> represents hydrogen; alkyl; aryl; one heterocyclic compound with 5 or 6 chain links having at least one nitrogen, oxygen or sulphur atom; when R<sub>2</sub> represents one alkyl radical, one aryl radical or one heterocyclic compound with 5 or 6 chain links, it can be linked with the nucleus carbon atom by means of one oxygen, nitrogen or sulphur atom (in this case, R<sub>2</sub> becomes XR<sub>2</sub> with X = O; NH, S); R<sub>2</sub> can also represent a halogen atom; acyl; sulphonyl; sulphinyl; phosphonyl, carbamoyl; sulphonoyl; cyano; siloxy; amine; acylamine; acyloxy; carbamoyloxy; sulphonamide; imide; ureide; sulphonamide; alkoxy carbonylamine; aryloxycarbonylamine; alcoxycarbonyl; aryloxycarbonyl; carboxyl. and at least one oxidation base. The invention also concerns the dyeing method using such a composition.</p> <div style="text-align: right;"> <p>(I)</p> </div>			
(57) Abrégé <p>La présente invention concerne une composition pour la teinture des fibres kératiniques, en particulier des cheveux humains, contenant dans un milieu approprié pour la teinture: à titre de coupleur au moins un composé de formule (I) où R<sub>1</sub> désigne notamment hydrogène, halogène; alcoxy, aryloxy; acyloxy; arylthio; alkylthio; un radical NR<sup>III</sup>R<sup>IV</sup> avec R<sup>III</sup> et R<sup>IV</sup> représentant, identiques ou différents, un alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; R<sub>2</sub> désigne hydrogène; alkyle; aryle; un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons possédant au moins un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre; lorsque R<sub>2</sub> désigne un radical alkyle, un radical aryle ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons, il peut être relié à l'atome de carbone du noyau par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre (dans ce cas, R<sub>2</sub> devient XR<sub>2</sub> avec X = O, NH, S); R<sub>2</sub> peut également désigner un atome d'halogène; acyle; sulfonyle; sulfinyle; phosphonyle, carbamoyle; sulfamoyle; cyano; siloxy; amino; acylamino; acyloxy; carbamoyloxy; sulfonamide; imide; uréido; sulfamoylamino; alkoxy carbonylamino; aryloxycarbonylamino; alcoxycarbonyle; aryloxycarbonyle; carboxyle; et au moins une base d'oxydation. Elle concerne également le procédé de teinture mettant en oeuvre une telle composition.</p>			

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/01521

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 A61K7/13		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 A61K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 24 29 195 A (BASF AG) 5 February 1976 see page 7, line 20-25 ---	1-22
Y	STN INTERNATIONAL, KARLSRUHE. FILE CAPLUS, AN=1995:951949, XP002064902 cited in the application * & JP07244361 (19 September 1995) (Konishiroku Photo Ind, Japan). * see the whole document ---	1-22
Y	EP 0 722 710 A (OREAL) 24 July 1996 see page 2, line 34 - page 3, line 46; claims ---	1-22
A	EP 0 335 834 A (CIBA GEIGY AG) 4 October 1989 see the whole document ---	1
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center;">14 May 1998</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center;">27/05/1998</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center;">Veronese, A</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 97/01521

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 026 474 A (WELLA AG) 8 Apr11 1981 see the whole document -----	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

PCT/FR 97/01521

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2429195 A	05-02-1976	NONE	
EP 0722710 A	24-07-1996	FR 2729565 A	26-07-1996
		AU 678923 B	12-06-1997
		AU 4094496 A	01-08-1996
		CA 2167648 A	21-07-1996
		CN 1138452 A	25-12-1996
		HU 9600117 A	30-12-1996
		JP 8231356 A	10-09-1996
		PL 312397 A	22-07-1996
EP 0335834 A	04-10-1989	JP 1284559 A	15-11-1989
		US 5091517 A	25-02-1992
EP 0026474 A	08-04-1981	DE 2939304 A	16-04-1981
		BR 8008827 A	30-06-1981
		WO 8100811 A	02-04-1981
		JP 56501244 T	03-09-1981
		US 4620850 A	04-11-1986

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Recherche internationale No

PCT/FR 97/01521

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 A61K7/13

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 24 29 195 A (BASF AG) 5 février 1976 voir page 7, ligne 20-25 ---	1-22
Y	STN INTERNATIONAL, KARLSRUHE. FILE CAPLUS, AN=1995:951949, XP002064902 cité dans la demande * & JP07244361 (19 septembre 1995) (Konishiroku Photo Ind, Japan). * voir le document en entier ---	1-22
Y	EP 0 722 710 A (OREAL) 24 juillet 1996 voir page 2, ligne 34 - page 3, ligne 46; revendications ---	1-22
A	EP 0 335 834 A (CIBA GEIGY AG) 4 octobre 1989 voir le document en entier ---	1
-/--		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 mai 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/05/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Veronese, A

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Requête internationale No

PCT/FR 97/01521

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 026 474 A (WELLA AG) 8 avril 1981 voir le document en entier -----	1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Requête Internationale No

PCT/FR 97/01521

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2429195	A	05-02-1976	AUCUN	
EP 0722710	A	24-07-1996	FR 2729565 A	26-07-1996
			AU 678923 B	12-06-1997
			AU 4094496 A	01-08-1996
			CA 2167648 A	21-07-1996
			CN 1138452 A	25-12-1996
			HU 9600117 A	30-12-1996
			JP 8231356 A	10-09-1996
			PL 312397 A	22-07-1996
EP 0335834	A	04-10-1989	JP 1284559 A	15-11-1989
			US 5091517 A	25-02-1992
EP 0026474	A	08-04-1981	DE 2939304 A	16-04-1981
			BR 8008827 A	30-06-1981
			WO 8100811 A	02-04-1981
			JP 56501244 T	03-09-1981
			US 4620850 A	04-11-1986